

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

18. 6. 2004

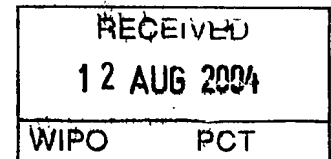
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月   2 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 9 0 6 3 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 9 0 6 3 0 ]

出   願   人            出 光 興 産 株 式 会 社  
Applicant(s):

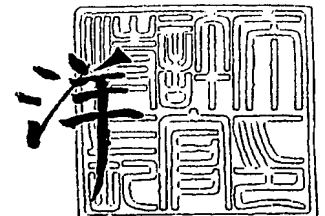


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   7 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 IDK1514A

【提出日】 平成15年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 福岡 賢一

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 細川 地潮

【特許出願人】

    【識別番号】 000183646

    【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100086759

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0200131

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極と陰極との間に少なくとも 2 層以上の発光層を有し、前記発光層の間には中間電極層が介在し、

前記中間電極層は、単一層、又は複数の層からなる積層体であり、この中間電極層の少なくとも一層が、 $0.001 \sim 10,000 \Omega \cdot \text{cm}$  の抵抗率を示す半導体性材料からなる、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 前記半導体性材料が、カルコゲナイドである請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 前記半導体性材料が、カルコゲナイド及びアルカリ金属からなる請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記半導体性材料が、導電性酸化物である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 前記導電性酸化物が、遷移金属を含む請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 前記遷移金属を含む導電性酸化物が、 $\text{NbO}_x$ 、 $\text{LaO}_x$ 、 $\text{NdO}_x$ 、 $\text{SmO}_x$ 、 $\text{EuO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{ReO}_x$ 、 $\text{WO}_x$ 、 $\text{OsO}_x$ 、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{PtO}_x$  ( $x=0.2 \sim 5$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物である請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 前記半導体性材料が、遷移金属を含む導電性酸化物であるアクセプター成分と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属であるドナー成分とからなる請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】 前記アクセプター成分が、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Er}_x\text{NbO}_3$ 、 $\text{La}_x\text{TiO}_3$ 、 $\text{Sr}_x\text{VO}_3$ 、 $\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{A}_x\text{MoO}_3$ 、 $\text{AV}_2\text{O}_5$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$ ) ( $x=0.2 \sim 5$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物である請求項 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】 前記半導体性材料が、下記一般式 (1) で表される導電性有

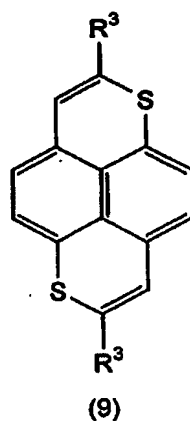
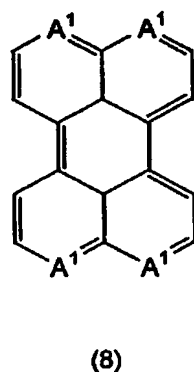
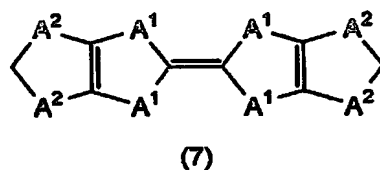
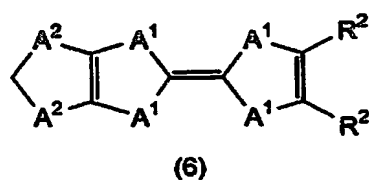
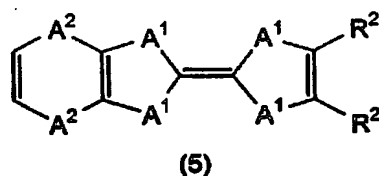
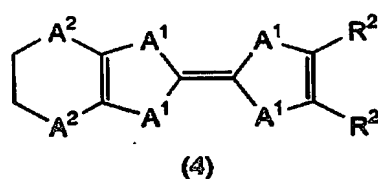
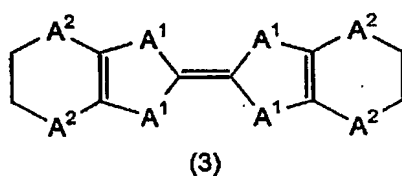
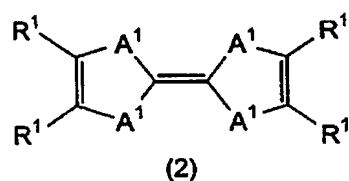
機ラジカル塩である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



[式中、D は、ドナー性の分子又は原子であり、A は、アクセプター性の分子又は原子であり、y は、1～5 の整数であり、z は、1～5 の整数である。]

【請求項 10】 前記 D が、下記一般式 (2) ～ (9) で表される分子である請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】

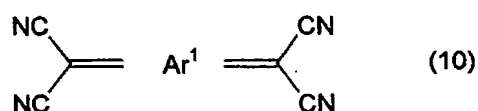


[式中、A<sup>1</sup> は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子であり、A<sup>2</sup> は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は酸素原子であり、R<sup>1</sup> は、水素原子又は炭素数 1～50 のアルキル基であり、R<sup>2</sup> は、炭素数 1～50 のアルキル基又は炭素数 1～50 のチオアルキル基であり、R<sup>3</sup> は、水素原子、炭

素数 1～50 のチオアルキル基又は炭素数 1～50 のセノアルキル基であり、  
これらは相互に独立である。]

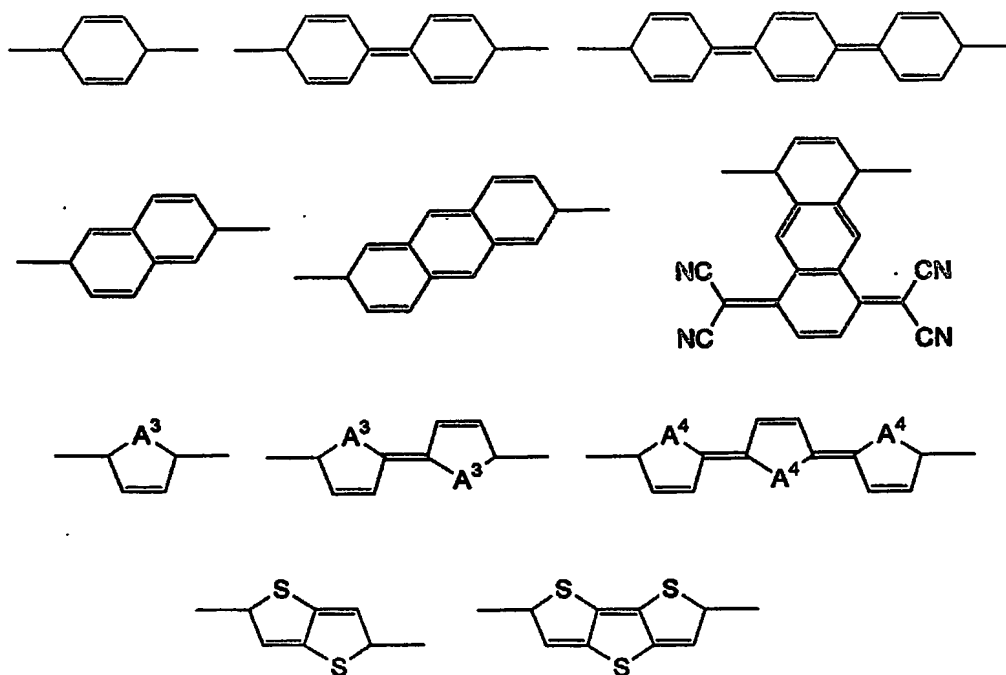
【請求項 11】 前記 A が、下記一般式 (10) ～ (13) で表される分子  
である請求項 9 又は 10 に記載の有エレクトロルミネッセンス素子。

【化 2】



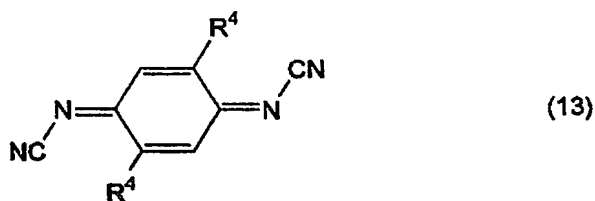
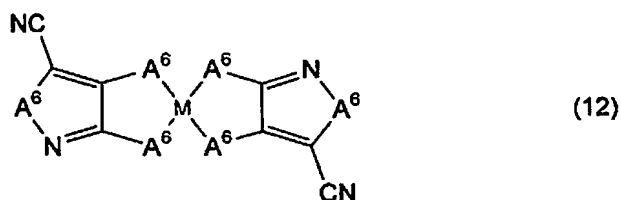
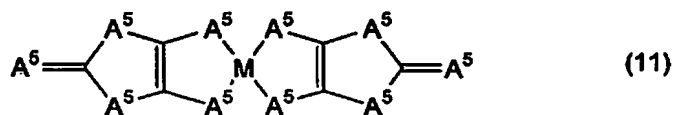
[式中、 $\text{Ar}^1$  は、ハロゲンで置換可能な

【化 3】



で表される有機基 ( $\text{A}^3$  は、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であり、 $\text{A}^4$  は、硫黄原子又はセレン原子であり、これらは相互に独立である) である。]

## 【化 4】



〔式中、 $A^5$  は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は酸素原子であり、 $A^6$  は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子であり、 $M$  は、ニッケル原子、パラジウム原子、白金原子又は亜鉛原子であり、 $R^4$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～50 のアルキル基、又は炭素数 1～50 のアルコキシ基であり、これらは相互に独立である。〕

【請求項 12】 前記 D が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である請求項 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】 陽極と陰極との間に少なくとも 1 層以上の発光層を有し、前記陰極が、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つの金属酸化物からなるアクセプター成分とを含み、前記陰極の光透過率が 80% 以上である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 14】 前記陰極上に、透明性物質からなる封止膜を有し、前記封止膜の面積が、前記陰極と陽極とが重なる発光領域の面積よりも大きい請求項 13 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 15】 前記透明性物質が、Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb 及び Bi からなる群から選択される少なくとも一つの元素の

酸化物、窒化物又は酸窒化物である請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 16】 前記透明性物質が、Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er 及び Yb からなる群から選択される少なくとも一つの元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物である請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 17】 前記陰極中のドナー成分の含有量が 2～20 wt % である請求項 13～16 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 18】 陽極と陰極との間に 1 層以上の発光層を有し、前記陽極と、少なくとも一つの発光層の間、及び前記陰極と、少なくとも一つの発光層の間にバイポーラ性電荷注入層が介在する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 19】 前記バイポーラ性電荷注入層が、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つのアクセプター成分とからなる請求項 18 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 20】 前記アクセプター成分が、遷移金属の酸化物又は窒化物である請求項 19 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 21】 前記ドナー成分が、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属である請求項 19 又は 20 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 22】 前記バイポーラ性電荷注入層が、Cs、Li、Na 及び K からなる群から選択される少なくとも一つの元素の単体と、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{VO}_x$ 、 $\text{ReO}_x$ 、 $\text{RuO}_x$ 、 $\text{WO}_x$ 、 $\text{ZnO}_x$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{CuO}_x$  ( $x=0.5\sim 5$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物との混合物からなる請求項 18～21 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 23】 前記単体の含有量が 2～20 wt % である請求項 22 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 24】 前記中間電極層が、前記バイポーラ性電荷注入層からなる請求項 1～12 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 25】 前記陽極又は前記陰極がバイポーラ性電荷注入層と同じである請求項 18～24 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

子。

【請求項 26】 請求項 1～25 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示画面を有する表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高効率有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）及びそれを用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機 EL 素子は、高効率な発光デバイスとして近年、急速に進歩を遂げている。この有機 EL 素子は、電流型素子であるため、高輝度発光が得られるという利点がある。しかし、その一方で、電流型素子であるため、高輝度では電流が多くなり、配線の電気抵抗による消費電力の低下が発生するという欠点もある。

そこで、このような欠点を解決するため、電流効率を向上させる様々な改良がなされている。

例えば、有機 EL 素子を複数積層し、個々の有機 EL 素子の発光を重ね合わせて取り出すことにより、電流効率を向上させる技術が開示されている。例えば、RGB の素子を積み重ねる方法が開示されている（特許文献 1 参照）。しかし、この方法は、発光効率を向上させるものではない。また、複数の素子を積層した構成で、効率の点で優れたものも開示されている（特許文献 2～4 参照）。しかし、これらは、寿命の点で必ずしも十分ではない。

このように、有機 EL 素子の高効率化には、未だ多くの問題が残されているというのが現状である。

【0003】

【特許文献 1】

米国特許第 5932895 号明細書

【特許文献 2】

特開平 11-312585 号公報



**【特許文献3】**

特開平 11-312584 号公報

**【特許文献4】**

特開 2003-45676 号公報

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、高効率で長寿命の有機EL素子及びそれを用いた表示装置を提供することを目的とする。

**【0005】**

上記目的を達成するため、本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、有機EL素子の発光層の間に、特定の抵抗率を示す半導体性材料からなる中間電極層を設けることが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

本発明の第一の態様によれば、陽極と陰極との間に少なくとも2層以上の発光層を有し、発光層の間には中間電極層が介在し、中間電極層は、単一層、又は複数の層からなる積層体であり、この中間電極層の少なくとも一層が、 $0.001 \sim 10,000 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を示す半導体性材料からなる、有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

**【0007】**

本発明の第二の態様によれば、陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の発光層を有し、陰極が、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つの金属酸化物からなるアクセプター成分とを含み、その光透過率が80%以上である有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

**【0008】**

本発明の第三の態様によれば、陽極と陰極との間に1層以上の発光層を有し、陽極と、少なくとも一つの発光層の間、及び陰極と、少なくとも一つの発光層の間にバイポーラ性電荷注入層が介在する有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

## 【0009】

本発明の第四の態様によれば、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示画面を有する表示装置が提供される。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の有機EL素子(A)～(C)について説明する。

(A) 陽極と陰極との間に少なくとも2層以上の発光層を有し、発光層の間には中間電極層が介在し、中間電極層は、単一層、又は複数の層からなる積層体であり、この中間電極層の少なくとも一層が、 $0.001 \sim 10,000 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を示す半導体性材料からなる、有機EL素子

(B) 陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の発光層を有し、陰極が、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つの金属酸化物からなるアクセプター成分とを含み、その光透過率が80%以上である有機EL素子

(C) 陽極と陰極との間に1層以上の発光層を有し、陽極と、少なくとも一つの発光層の間、及び陰極と、少なくとも一つの発光層の間にバイポーラ性電荷注入層が介在する有機EL素子

## 【0011】

まず、本発明の有機EL素子(A)について説明する。

## [中間電極層]

本発明の有機EL素子(A)は、陽極と陰極との間に少なくとも2層以上の発光層を有し、これら発光層の間に、 $0.001 \sim 10,000 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を示す半導体性材料からなる中間電極層が介在している。

## 【0012】

中間電極層は、上記の抵抗率を示す半導体性材料からなるため、電子と正孔の両方を発生することができる。このため、中間電極層の両側にある2つのいずれの発光層へも十分にキャリアを供給することができる。

即ち、図1に示すように、中間電極層6は、陰極2側の発光層4と接するA面からは正孔を注入し、陽極10側の発光層8と接するB面からは電子を注入する。

このような中間電極層は、発光層その他の有機層との密着性が良好であるため、本発明の有機EL素子は、従来の素子よりも、素子寿命をより長くすることができる。

#### 【0013】

中間電極層の材料としては、抵抗率が小さすぎると、リーク電流が発生しやすく、抵抗率が大きすぎると、駆動時に電圧が上昇するため、 $0.001 \sim 10$ ,  $000 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を示す半導体性材料が好ましい。特に好ましくは $0.01 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ である。また、薄膜として機能し、厚すぎると駆動電圧が上昇するため、膜厚は $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましい。

#### 【0014】

中間電極層を構成する材料は、上記の抵抗率を示す半導体性材料であれば、特に制限されるものではないが、導電性酸化物や導電性有機ラジカル塩が好ましい。

導電性酸化物としては、遷移金属を含むものがより好ましく、例えば、 $\text{NbO}_x$ 、 $\text{LaO}_x$ 、 $\text{NdO}_x$ 、 $\text{SmO}_x$ 、 $\text{EuO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{ReO}_x$ 、 $\text{WO}_x$ 、 $\text{OsO}_x$ 、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{PtO}_x$  ( $x=0.2 \sim 5$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物が挙げられる。

#### 【0015】

また、好ましい導電性有機ラジカル塩としては、下記一般式(1)で表されるものが挙げられる。

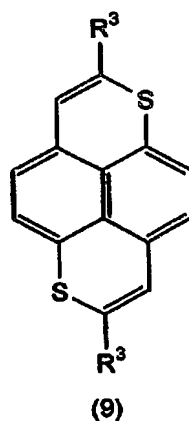
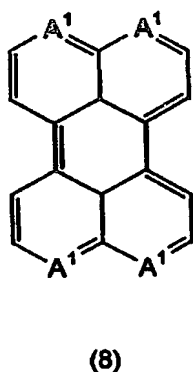
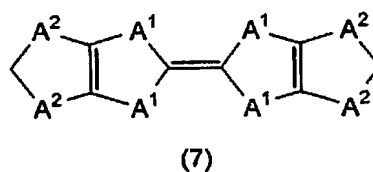
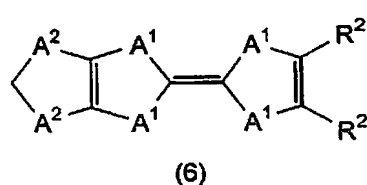
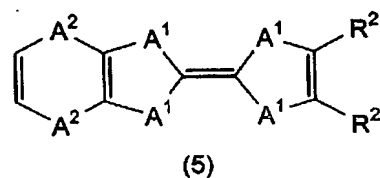
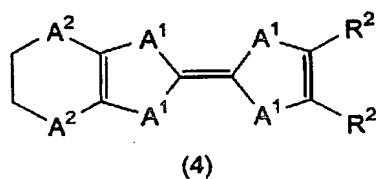
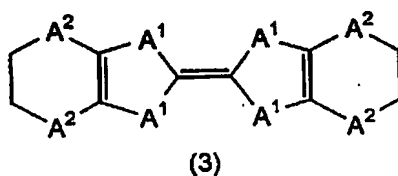
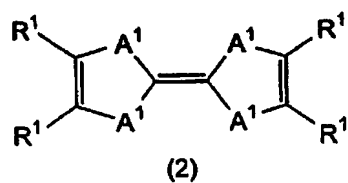


[式中、Dは、ドナー性の分子又は原子であり、Aは、アクセプター性の分子又は原子であり、yは、1～5の整数であり、zは、1～5の整数である。]

#### 【0016】

上記一般式(1)において、Dは、好ましくは、下記一般式(2)～(9)で表される分子である。

## 【化5】



〔式中、 $A^1$ は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子であり、 $A^2$ は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は酸素原子であり、 $R^1$ は、水素原子又は炭素数1～50のアルキル基であり、 $R^2$ は、炭素数1～50のアルキル基又は炭素数1～50のチオアルキル基であり、 $R^3$ は、水素原子、炭素数1～50のチオアルキル基又は炭素数1～50のセレノアルキル基であり、これらは相互に独立である。〕

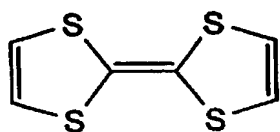
$R^1 \sim R^3$ において、炭素数1～50のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、

ル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシーターブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロターブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモターブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨードターブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノターブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノターブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロターブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。また、炭素数1~50のチオアルキル基、炭素数1~50のセレンアルキル基としては、それぞれ、上記アルキル基に、硫黄原子、セレン原子が結合した基が挙げられる。

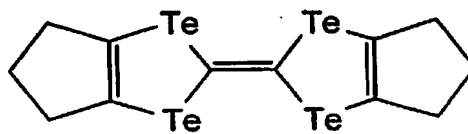
#### 【0017】

上記一般式(2)~(9)で表される分子の具体例としては、TTT (tetra thiotetracene)、TPBP (tetraphenylbipyranylidene)、及び下記の化合物が挙げられる。

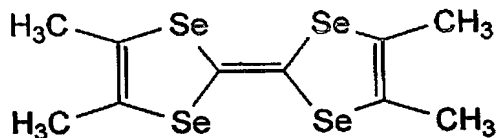
## 【化 6】



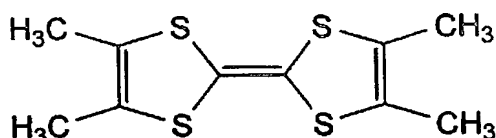
TTF



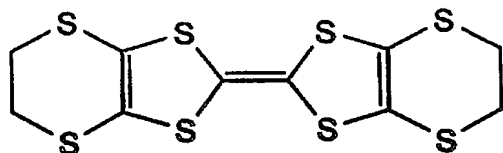
HMTTeF



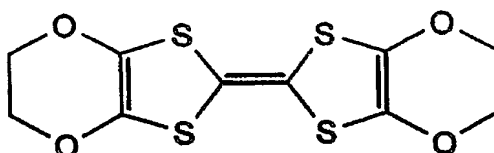
TMTSF



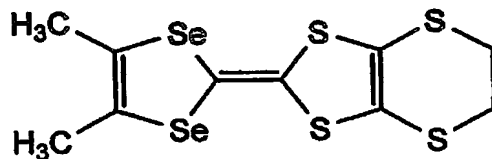
TMTTF



BEDT-TTF



BEDO-TTF



DMET

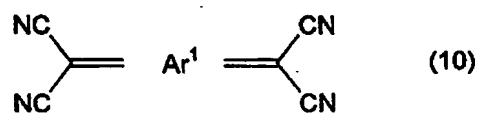
## 【0018】

また、Dとしては、Li、K、Na、Rb、Cs等のアルカリ金属、Ca等のアルカリ土類金属、La、NH<sub>4</sub>等も好ましい。これらは、Aが有機材料であるときに組み合わせるとより好適である。

## 【0019】

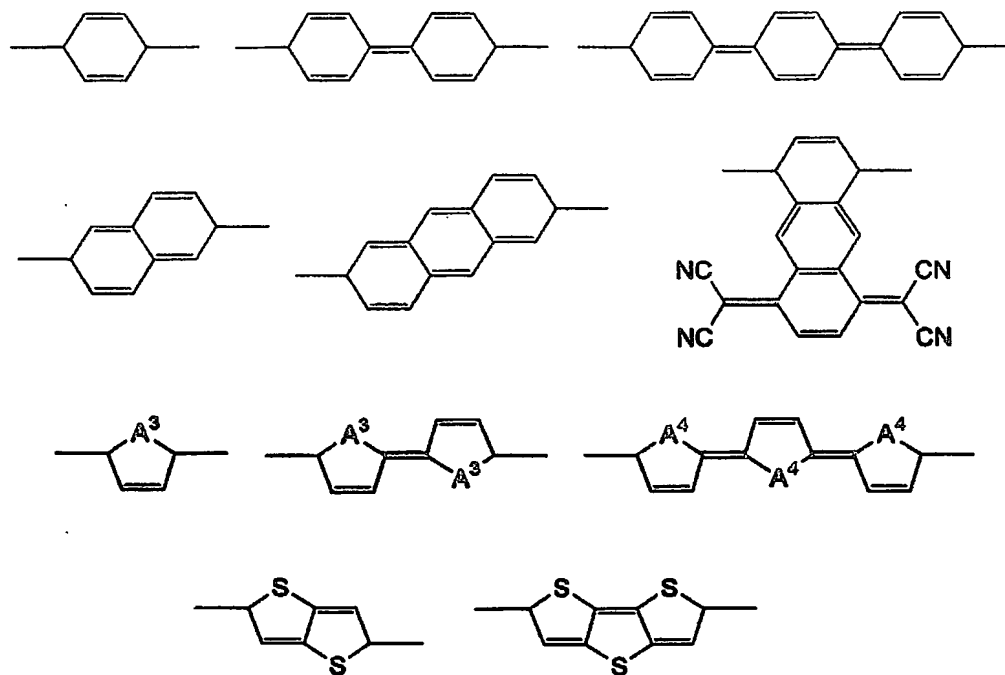
上記一般式(1)において、Aは、好ましくは、下記一般式(10)～(13)で表される分子である。

## 【化 7】



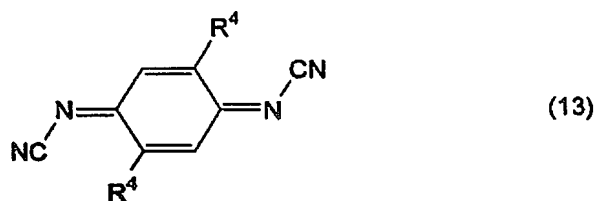
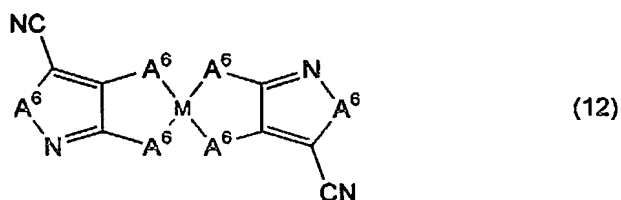
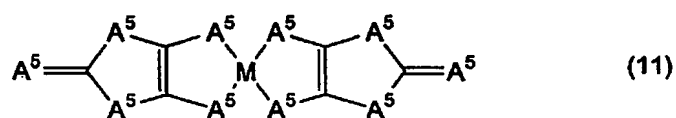
[式中、 $\text{Ar}^1$  は、ハロゲンで置換可能な

## 【化 8】



で表される有機基 ( $\text{A}^3$  は、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であり、 $\text{A}^4$  は、硫黄原子又はセレン原子であり、これらは相互に独立である) である。]

## 【化 9】



[式中、A<sup>5</sup>は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は酸素原子であり、A<sup>6</sup>は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子であり、Mは、ニッケル原子、パラジウム原子、白金原子又は亜鉛原子であり、R<sup>4</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～50のアルキル基、又は炭素数1～50のアルコキシ基であり、これらは相互に独立である。]

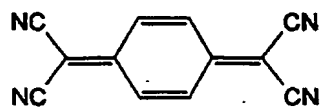
R<sup>4</sup>において、炭素数1～50のアルキル基は、上記と同様である。また、ハロゲンとしては、塩素、臭素等が、炭素数1～50のアルコキシ基としては、上記アルキル基に、酸素原子が結合した基が挙げられる。

## 【0020】

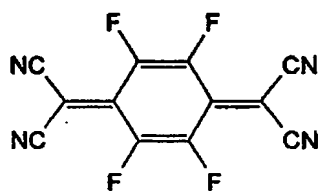
上記一般式(10)～(13)で表される分子の具体例としては、下記に示す有機材料が挙げられる。



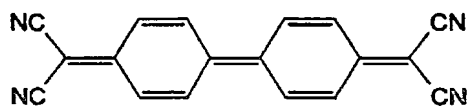
## 【化10】



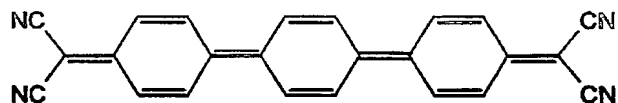
TCNQ



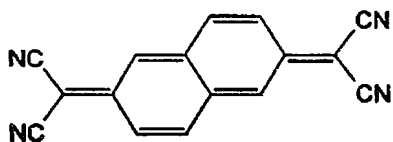
TCNQ-4F



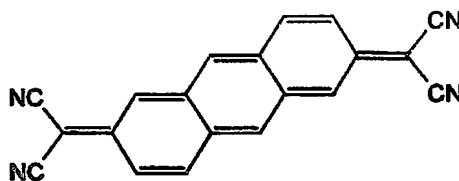
TCNDQ



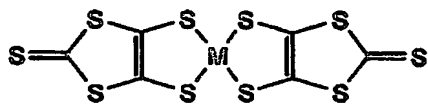
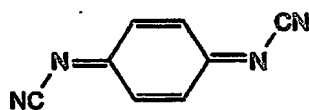
TCNTQ



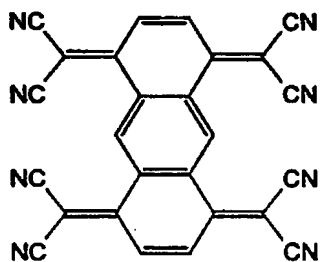
TNAP



TNAT

M(dmit)<sub>2</sub>

DCNQI



OCNAQ

## 【0021】

また、Aとしては、 $\text{TaF}_6$ 、 $\text{AsF}_6$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{ReO}_4$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{Au}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 、 $\text{CoCl}_4$ 、 $\text{CoBr}_4$ 、 $\text{I}_3$ 、 $\text{I}_2\text{Br}$ 、 $\text{IBr}_2$ 、 $\text{AuI}_2$ 、 $\text{AuBr}_2$ 、 $\text{Cu}_5\text{I}_6$ 、 $\text{CuCl}_4$ 、 $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 、 $\text{FeCl}_4$ 、 $\text{FeBr}_4$ 、 $\text{MnCl}_4$ 、 $\text{KHg}(\text{SCN})_4$ 、 $\text{Hg}(\text{SCN})_4$

) 3、 $\text{NH}_4(\text{SCN})_4$ 等も好ましい。

#### 【0022】

また、半導体性材料は、遷移金属を含む導電性酸化物であるアクセプター成分と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属であるドナー成分とからなることも好ましい。

ここで、アクセプター成分としては、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Er}_x\text{NbO}_3$ 、 $\text{La}_x\text{TiO}_3$ 、 $\text{Sr}_x\text{VO}_3$ 、 $\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{A}_x\text{MoO}_3$ 、 $\text{AV}_2\text{O}_5$  ( $\text{A}=\text{K}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ca}$ ) ( $x=0.2\sim 5$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物が好適である。

また、アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、上記と同様のものが好適である。

#### 【0023】

また、半導体性材料は、カルコゲナイドであることも好ましい。カルコゲナイドとしては、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{TaS}$ 、 $\text{TaSe}$ 、 $\text{ZnO}$ 等が好ましい。

さらに、半導体性材料は、カルコゲナイド及びアルカリ金属からなることも好ましい。好ましい例としては、 $\text{LiZnSe}$ 、 $\text{LiZnSi}$ 、 $\text{LiZnO}$ 、 $\text{LiInO}$ 等が挙げられる。

#### 【0024】

本発明では、中間電極層は、単一層であってもよく、また、複数の層（2層又は3層以上）からなる積層体であってもよい。中間電極層が積層体の場合には、その少なくとも一層が、半導体性材料からなる層であればよい。従って、本発明では、中間電極層を、半導体性材料からなる複数の層の積層体としてもよい。

#### 【0025】

##### [発光層]

有機EL素子の発光層は、以下の機能を併せ持つものである。即ち、

①注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能である。

ただし、本発明では、発光層において、正孔の注入され易さと電子の注入され易さに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

#### 【0026】

発光層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。

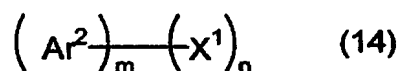
ここで、分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

#### 【0027】

発光層に用いられるホスト材料は、長寿命な発光材料として公知のものを用いることが可能であるが、下記一般式(14)で示される材料を発光材料のホスト材料として用いることが望ましい。しかし、必ずしも下記の材料に限定されるものではない。

#### 【化11】



[式中、Ar<sup>2</sup>は、核炭素数6～50の芳香族環であり、X<sup>1</sup>は、置換若しくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換若しくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換若しくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素数1

～50のアラルキル基、置換若しくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換若しくは無置換の炭素数1～50のカルボキシ基、置換若しくは無置換のスチリル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシ基であり、mは、1～5の整数であり、nは、0～6の整数である。]

#### 【0028】

Ar<sup>2</sup>の具体例としては、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、ビフェニレン環、アズレン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、アセフェナンスリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナфтаセン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

このうち、好ましくは、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環、トリナフチレン環であり、さらに好ましくは、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環である。

#### 【0029】

置換基X<sup>1</sup>において、置換若しくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-

1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

このうち、好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基である。

#### 【0030】

置換若しくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基

、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェ

ナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

#### 【0031】

置換若しくは無置換の炭素数1~50のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモ

イソプロピル基、2, 3-ジブromo-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

### 【0032】

置換若しくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基は、-OYで表される基である。Yの例としては、上記アルキル基と同様の基が挙げられる。

### 【0033】

置換若しくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-tert-ブチル基、 $\alpha$ -ナフチルメチル基、1- $\alpha$ -ナフチルエチル基、2- $\alpha$ -ナフチルエチル基、1- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、 $\beta$ -ナフチルメチル基、1- $\beta$ -ナフチルエチル基、2- $\beta$ -ナフチルエチル基、1- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロ



ベンジル基、p-プロモベンジル基、m-プロモベンジル基、o-プロモベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、

p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

#### 【0034】

置換若しくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基は、それぞれ、 $-OY'$ 、 $-SY''$ と表される。 $Y'$ 及び $Y''$ の例としては、上記芳香族基及び芳香族複素環基と同様の基が挙げられる。

#### 【0035】

置換若しくは無置換の炭素数1～50のカルボキシル基は、 $-COOY'''$ と表される。 $Y'''$ の例としては、上記Yと同様の基が挙げられる。

#### 【0036】

置換若しくは無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2,2-ジフェニル-1-ビニル基、1,2,2-トリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。

ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

#### 【0037】

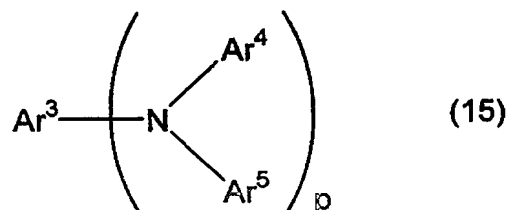
mは、好ましくは1～2の整数であり、nは、好ましくは0～4の整数である。尚、 $m \geq 2$ の時、複数の $Ar^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよい。また、 $n \geq 2$ の時、複数の $X^1$ は、それぞれ同じでも異なってもよい。

#### 【0038】

また、発光層には、ドーパントを添加しても良い。用いられるドーパントは、それぞれ長寿命な発光材料として公知のものをを用いることが可能であるが、下記

一般式(15)で示される材料を発光材料のドーパント材料として用いることが望ましい。しかし、必ずしも下記の材料に限定されるものではない。

【化12】



[式中、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$ は、置換若しくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、又は置換若しくは無置換のスチリル基であり、 $p$ は、1～4の整数である。]

【0039】

置換基 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$ において、置換又は無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換若しくは無置換のスチリル基の例としては、上記一般式(14)の $\text{X}^1$ と同様の基が挙げられる。

尚、 $p \geq 2$ の時、複数の $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$ は、それぞれ同じでも異なってもよい。

【0040】

[陽極]

有機薄膜EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5 eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化亜鉛錫合金(IZO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅等が適用できる。

陽極は、これらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

本発明では、発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率を10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1  $\mu$ m、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

【0041】

### [陰極]

陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム／酸化アルミニウム、セシウム、カルシウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属、アルカリカルコゲナイド、アルカリ土類カルコゲナイドなどが挙げられる。

この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

本発明では、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率を10%より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は、通常10 nm～1  $\mu$ m、好ましくは50～200 nmである。

### 【0042】

次に、本発明の有機EL素子（B）について説明する。尚、陽極及び発光層については、有機EL素子（A）と同様であるため説明を省略する。

### [上取り出し構成]

有機EL素子（B）は、陰極から発光を取り出す構成である。TFT（THIN FILM TRANSISTOR）で有機EL素子を起動する場合、通常の素子で用いられている基板取出しでは、基板上のTFT等により、開口率が小さく、ディスプレイとして十分な輝度を得られないという問題点があった。そのため、光の取出し方法を、通常の基板側からではなく、基板の反対側、即ち、陰極側から取出す技術が非常に有用であった。

しかし、このように光取出しの方向を変えるには、取出し方向に透明な電極を配置する必要がある。有機EL素子では、透明電極としてITOが通常用いられるが、良好なITO膜を得るには、基板温度を200℃以上にしなければならない。しかし、有機EL素子は、有機物で構成されており、200℃では、層構造の変化等により、素子劣化が発生する。そのため、光取出し側の電極としてITOを用いることができない。

そこで、本発明者らは、陰極を以下のように構成した。

#### 【0043】

[陰極]

有機EL素子(B)の陰極は、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つの金属酸化物からなるアクセプター成分を含む。

ここで、ドナー成分としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等が挙げられ、アクセプター成分としては、例えば、遷移金属酸化物等が挙げられる。

ドナー成分と、金属酸化物のアクセプター成分からなる材料は、陰極として効率よく電子を注入でき、なおかつ、透過率が高いため、陰極から光を取出す構成においては優れている。例えば、ドナー成分のみでは、陰極として電子の注入には優れていても、透明性が悪い場合がある。また、金属酸化物は、透明であるが、陰極としての機能がない。従って、両者を最適な濃度で混合することで、透明性と電子注入性の両方が可能になる。透明性を確保するため、金属酸化物は多い方が好ましく、50wt%以上が好ましい。また、ドナー成分は、少なすぎると電子を注入できないため、2～20wt%が好ましい。また、膜厚は、0.1nm～10μmの範囲が好ましいが、薄膜として機能し、電流を流すためには、膜厚は0.5nm～1μmが特に好ましい。

#### 【0044】

一方、陰極としてLiF/Alを積層する方法が知られており、同業者では広く用いられている。しかし、LiFとITOとを積層しても、陰極として機能しないため効率が低い。また、LiF/Al/ITOとすることで陰極として機能するが、金属のAlを用いるため、Alの膜厚を薄くしても、Alでの反射による干渉効果の影響が少なからず発生する。そのため、より透明性の高い陰極が必要であった。

金属酸化物を陰極とした場合、電気抵抗を小さくするために、膜厚を厚くすると、透過率が低下する可能性がある。その場合、補助配線と組み合わせることで、画素へ電流を供給する経路に発生する電気抵抗を低下させることができる。

また、本発明の陰極は、金属酸化物を用いているため、安定性に優れており、

連続駆動の半減寿命も長くなる。

#### 【0045】

##### [透過率]

有機EL素子(B)は、陰極における光透過率が80%以上、好ましくは90%以上である。ここで、透過率とは、少なくとも有機EL素子の発光成分の波長領域での光に関するもので、入射光と透過光の強度の比を表すものである。透過率は高く、透明であるほど発光効率を低減させないため好ましい。

また、光取出し効率を高めるためには、各層の屈折率と膜厚の設計が非常に重要である。単層では透明な材料でも、積層することで、界面での反射が発生すること等も有る。

#### 【0046】

##### [封止膜]

有機EL素子(B)は、陰極上に、透明性物質からなる封止膜を有し、その封止膜の面積が、陰極と陽極とが重なる発光領域の面積よりも大きいことが好ましい。

封止膜は、主に大気中に含まれる水分や酸素を、有機EL素子まで到達させないことを目的とするものである。従って、酸素や水分を透過させないものほど好ましい。酸素透過率は、少ないほど好ましいが、 $0.01\text{ ml/m}^2/\text{day}$ 以下が特に好ましい。水分透過率は、少ないほど好ましいが、 $0.01\text{ ml/m}^2/\text{day}$ 以下が特に好ましい。

封止膜を構成する透明性物質としては、具体的には、Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb、Biの酸化物、窒化物又は酸窒化物が特に好ましい。また、Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Ybの酸化物、窒化物又は酸窒化物も好ましい。

封止膜の膜厚は、薄すぎると十分な封止効果が得られず、素子の膜厚に比べて厚すぎると、封止膜の応力により、素子にリークが発生することがある。従って、 $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、特に好ましくは $100\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である。成膜方法は、真空蒸着、スパッタ法、EB法、CVD法、塗布法等があるが

、真空蒸着法やスパッタ法が特に好ましい。

また、封止方法は、必ずしも封止膜のみで行う必要はなく、他の手段と組合せてもよい。具体的には、透明性の封止缶や封止板は、ガラス、石英等の無機の透明材料や、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニル、ポリエチレン等の透明なプラスチックを用いることができる。

#### 【0047】

次に、本発明の有機EL素子（C）について説明する。尚、陰極、陽極及び発光層については、有機EL素子（A）と同様であるため説明を省略する。

#### [バイポーラ性電荷注入層]

バイポーラ性電荷注入層は、正孔と電子の両方を発光層へ注入可能な材料である。通常、電子と正孔を注入する特性は、全く異なるものであり、単一の物質を積層せず、単層で用いた場合には、電子と正孔を両方発生できるのは、金属である。金属は、電子のエネルギー準位からなるバンドの中に、フェルミエネルギーがあるため、電子は非常に小さいエネルギーで励起され、室温では熱で励起された電子が多数発生している。従って、金属は、電子と正孔を多数発生することができる。しかし、通常の有機物は、電子と正孔の準位には数 eV のエネルギー差があり、金属のフェルミ準位を電子か正孔のどちらかの準位に合わせると、もう一方の準位とのエネルギー差が大きくなる。従って、金属は、通常の有機物に対しては、バイポーラ性電荷注入層として好適ではない。

しかし、バイポーラ性電荷注入層を用いれば、発光層の両側に同じ材料で挟むことでも、十分な発光効率を得ることができる。バイポーラ性電荷注入層の具体的な電子構造はまだ解明されていないが、本発明者らは、全くの同一の材料を用いていながら、正孔も電子も効率よく注入することを発見した。もし、バイポーラ性がなければ、正孔注入と電子注入に同一の材料を用いると、電子か正孔のどちらかが過剰であり、電流効率が低いはずである。

このような材料としては、ドナー成分とアクセプター成分を含むものが好ましい。より具体的には、アクセプター成分としては、遷移金属の酸化物又は窒化物であることが好ましく、ドナー成分としては、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が好ましい。より好ましくは、Cs、Li、Na 及び K からなる群から

選択される少なくとも一つの元素の単体と、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{VO}_x$ 、 $\text{ReO}_x$ 、 $\text{RuO}_x$ 、 $\text{WO}_x$ 、 $\text{ZnO}_x$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{CuO}_x$  ( $x=0.5\sim 5$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物との混合物である。ドナー成分とアクセプター成分の混合比は、バイポーラ性があれば特に制限されるものではないが、ドナー成分が 2～20 wt % であるものが好ましい。

また、バイポーラ性電荷注入層は、光学的に透明であることが好ましい。膜厚は、0.1 nm～10  $\mu\text{m}$  が好ましいが、薄膜として機能し、電流を流すためには、膜厚は 0.5 nm～1  $\mu\text{m}$  が特に好ましい。

本発明では、このバイポーラ性電荷注入層を、有機 EL 素子 (A) の中間電極層として用いることができる。また、有機 EL 素子 (C) の陰極又は陽極として用いることもできる。

#### 【0048】

次に、本発明の有機 EL 素子 (A) ～ (C) におけるその他の構成について説明する。

##### [正孔注入・輸送層]

正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常 5.5 eV 以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば  $10^4\sim 10^6\text{ V/cm}$  の電界印加時に、少なくとも  $10^{-4}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$  であれば好ましい。

#### 【0049】

正孔注入・輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL 素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

具体例として、例えば、トリアゾール誘導体 (米国特許 3, 112, 197 号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体 (米国特許 3, 189, 447 号明細書等参照)、イミダゾール誘導体 (特公昭 37-16096 号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体 (米国特許 3, 615, 402 号明細書、同第 3, 8

20, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラズリン誘導体及びピラズロン誘導体(米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリアルアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等に掲載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30



255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

#### 【0050】

正孔注入層の材料としては、上記以外に、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等)に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることができる。

また、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(NPD)、また、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)等を用いることができる。

また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

#### 【0051】

正孔注入・輸送層は、上述した化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入・輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入・輸送層は、上述した材料の一種又は二種以上か

らなる一層で構成されてもよいし、又は、前記正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。

#### 【0052】

##### [有機半導体層]

有機半導体層は、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-10} \text{ S/cm}$ 以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

#### 【0053】

##### [電子注入層及び電子輸送層]

電子注入層及び電子輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また、付着改善層は、この電子注入層の中で、特に陰極との付着が良い材料からなる層である。

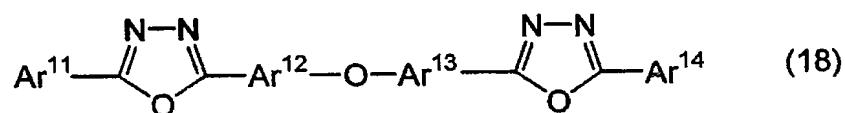
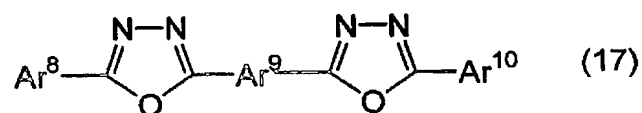
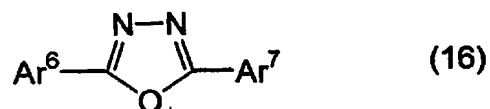
これらの層の材料としては、例えば、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適であり、その具体例としては、オキシシン（一般に、8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

#### 【0054】

以下に、本発明で使用可能な電子注入層及び電子輸送層の材料を挙げる。

(i) 下記一般式(16)～(18)で表されるオキサジアゾール誘導体

【化 13】



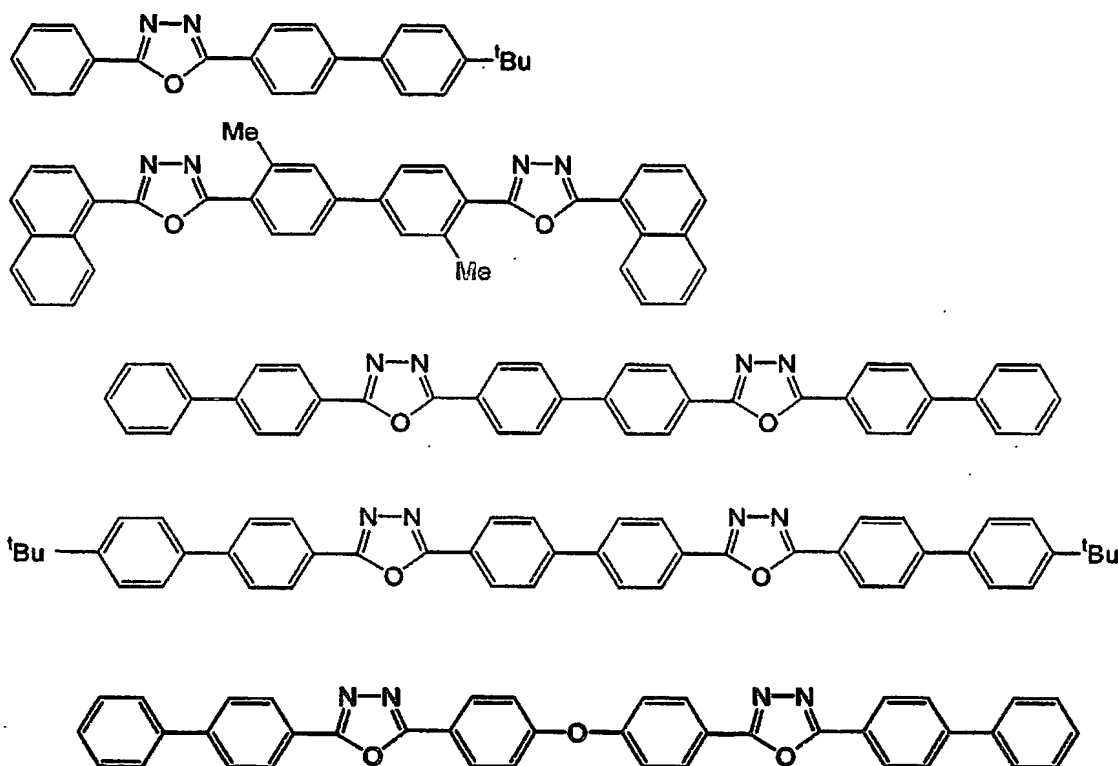
〔式中、 $\text{Ar}^6$ ,  $\text{Ar}^7$ ,  $\text{Ar}^8$ ,  $\text{Ar}^{10}$ ,  $\text{Ar}^{11}$ ,  $\text{Ar}^{14}$ は、それぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また、 $\text{Ar}^9$ ,  $\text{Ar}^{12}$ ,  $\text{Ar}^{13}$ は、置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。〕

ここで、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。

【0055】

上記電子伝達性化合物の具体例としては、下記のものを挙げることができる。

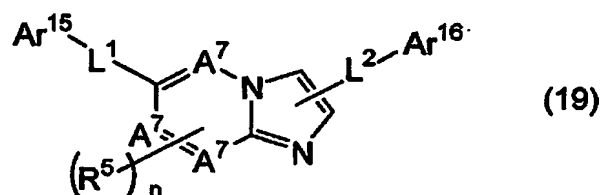
## 【化 14】



【0056】

(ii) 下記一般式 (19) で表される含窒素複素環誘導体

## 【化 15】



〔式中、 $A^7$  は、窒素原子又は炭素原子であり、 $R^5$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロアリール基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のハロアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基であり、 $n$  は、0～4 の整数であり、 $n$  が 2 以上の整数であるとき、複数の  $R^5$  は、互いに同一又は異なってもよい。

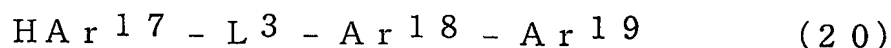
また、隣接する複数の  $R^5$  同士で互いに結合して、置換又は無置換の炭素環式脂肪族環、又は、置換又は無置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

$Ar^{15}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 のアリール基、置換基

を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロアリール基であり、 $Ar^{16}$  は、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のハロアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロアリール基であり、（ただし、 $Ar^{15}$ 、 $Ar^{16}$  のいずれか一方は、置換基を有していてもよい炭素数 10～60 の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロ縮合環基である）、 $L^1$ 、 $L^2$  は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロ縮合環又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。]

## 【0057】

(iii) 下記一般式 (20) で表される含窒素複素環誘導体

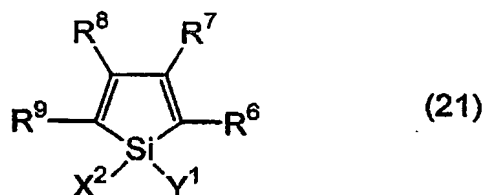


[式中、 $HAr^{17}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 3～40 の含窒素複素環であり、 $L^3$  は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 $Ar^{18}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 の 2 価の芳香族炭化水素基であり、 $Ar^{19}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロアリール基である。]

## 【0058】

(iv) 下記一般式 (21) で表されるシラシクロペンタジエン誘導体

【化 16】



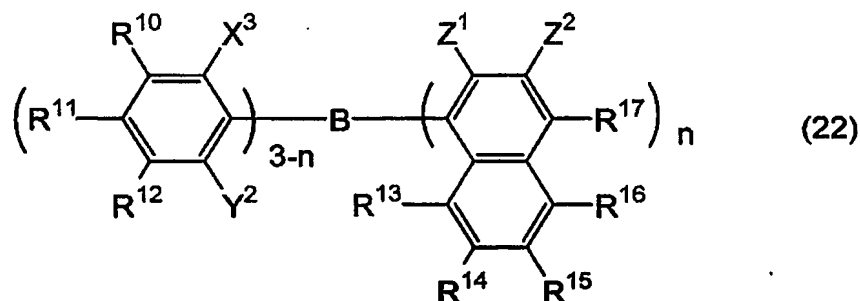
[式中、 $X^2$  及び  $Y^1$  は、それぞれ独立に炭素数 1～6 までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環

又は  $X^2$  と  $Y^1$  が結合して飽和若しくは不飽和の環を形成した構造であり、 $R^6$  ~  $R^9$  は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 6 までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、若しくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である（ただし、 $R^6$  及び  $R^9$  がフェニル基の場合、 $X^2$  及び  $Y^1$  は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 $R^6$  及び  $R^9$  がチエニル基の場合、 $X^2$  及び  $Y^1$  は、一価炭化水素基を、 $R^7$  及び  $R^8$  は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は  $R^7$  と  $R^8$  が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、 $R^6$  及び  $R^9$  がシリル基の場合、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $X^2$  及び  $Y^1$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 から 6 の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 $R^6$  及び  $R^7$  でベンゼン環が縮合した構造の場合、 $X^2$  及び  $Y^1$  は、アルキル基及びフェニル基ではない）。]

## 【0059】

(v) 下記一般式 (22) で表されるボラン誘導体

【化 17】



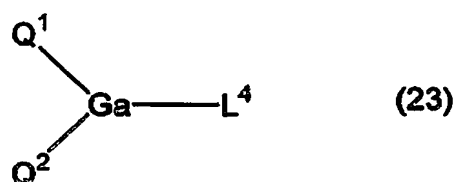
[式中、 $R^{10}$  ~  $R^{17}$  及び  $Z^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、飽和若しくは

不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $X^3$ 、 $Y^2$  及び  $Z^1$  は、それぞれ独立に、飽和若しくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Z^1$  と  $Z^2$  の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $n$  は 1～3 の整数を示し、 $n$  が 2 以上の場合、 $Z^1$  は異なってもよい。ただし、 $n$  が 1、 $X^3$ 、 $Y^2$  及び  $R^{11}$  がメチル基であって、 $R^{17}$  が水素原子又は置換ボリル基の場合、及び  $n$  が 3 で  $Z^1$  がメチル基の場合を含まない。]

【0060】

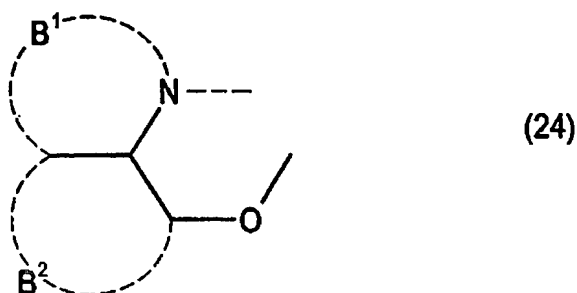
(vi) 下記一般式 (23) で表されるガリウム (Ga) 化合物

【化18】



【式中、 $Q^1 \sim Q^2$  は、下記一般式 (24) の構造を有する配位子であり、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等のキノリン残基があるが、これらに限られるものではない。 $L^4$  は、ハロゲン原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の複素環基、 $-OR$  ( $R$  は、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の複素環基、又は  $-O-Ga-Q^3$  ( $Q^4$ ) ( $Q^3$  及び  $Q^4$  は、 $Q^1$  及び  $Q^2$  と同様である)) で表される基である。]

## 【化19】



[式中、環B<sup>1</sup>及びB<sup>2</sup>は、互いに結合した置換若しくは無置換のアリール環若しくは複素環構造である。]

## 【0061】

環B<sup>1</sup>及びB<sup>2</sup>の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換若しくは無置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換若しくは無置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換若しくは無置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換若しくは無置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換若しくは無置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換若しくは無置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルア



ミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス（アセトキシメチル）アミノ基、ビス（アセトキシエチル）アミノ基、ビスアセトキシプロピル）アミノ基、ビス（アセトキシブチル）アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環若しくは複素環を形成しても良い。

#### 【0062】

このような金属錯体は、n型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

#### 【0063】

本発明では、陰極と有機層の間に、絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けても良い。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合

物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$  及び  $\text{NaO}$  が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、及び  $\text{CaSe}$  が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$  及び  $\text{NaCl}$  等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  及び  $\text{BeF}_2$  といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、電子輸送層を構成する半導体としては、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$  及び  $\text{Zn}$  の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

#### 【0064】

本発明では、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有してもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元できる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、及びBa（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

#### 【0065】

##### [絶縁層]

有機EL素子は、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じ易い。これを防止するために、一对の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。本発明では、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

#### 【0066】

### [透光性基板]

本発明の有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板とは、有機EL素子を支持する基板であり、400～700nmの可視光における透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

### 【0067】

#### [有機EL素子の構成]

以下に、本発明の有機EL素子(A)の代表的な構成例を示す。

- (a) 陽極／発光層／中間電極層／発光層／陰極
- (b) 陽極／正孔注入層／発光層／中間電極層／発光層／陰極
- (c) 陽極／正孔注入層／発光層／中間電極層／正孔注入層／発光層／陰極
- (d) 陽極／発光層／電子注入層／中間電極層／発光層／電子注入層／陰極
- (e) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／中間電極層／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (f) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／中間電極層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (g) 陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／中間電極層／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (h) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／中間電極層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (i) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／中間電極層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／付着改善層／陰極
- (j) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入

層／中間電極層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(k) 陽極／無機半導体層／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／中間電極層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

#### 【0068】

[有機EL素子の作製例]

以上、例示した材料及び方法により、陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、中間電極層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

#### 【0069】

以下、透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／中間電極層／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた、上記構成(e)の有機EL素子の作製例を説明する。

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。次に、この陽極上に、正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られ易く、かつ、ピンホールが発生し難いなどの点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に、蒸着源温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

次に、正孔注入層上に発光層を設ける。発光層も、上述した有機発光材料を、真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により有機薄膜化することにより形成できる。これらの方法の中でも、均質な膜が得られや

すく、かつピンホールが発生しにくい等の点から、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、電子注入層を設ける。電子注入層も、上述した有機発光材料を、真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により有機薄膜化することにより形成できる。これらの方法の中でも、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、この電子注入層の上に中間電極層を設け、さらに、中間電極層上に正孔注入層を設ける。これらの層は、正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は、正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

次に、発光層及び電子注入層を上記と同様にして成膜する。

最後に、陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は、金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

本発明では、一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

#### 【0070】

本発明の有機EL素子における各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピンコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子における有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法（MBE法）あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

本発明の有機EL素子における各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じ易く、逆に厚過ぎると高い印加電圧

が必要となり効率が悪くなるため、通常は数 nm から 1  $\mu$ m の範囲が好ましい。

#### 【0071】

尚、有機 EL 素子に直流電圧を印加する場合、陽極を＋、陰極を－の極性にして、5～40 V の電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が＋、陰極が－の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0072】

本発明の有機 EL 素子は、民生用 TV、大型表示ディスプレイ、携帯電話用表示画面等の各種表示装置の表示画面や、照明等の用途に好適である。

#### 【0073】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例にてさらに具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

##### 実施例 1

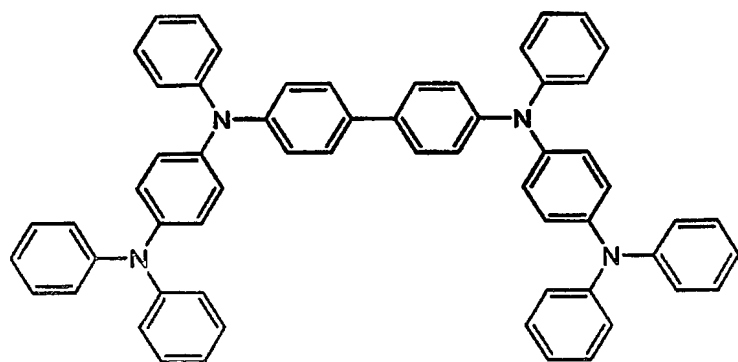
25 mm×75 mm×1.1 mm 厚の ITO (膜厚 130 nm) 透明電極付きガラス基板 (ジオマテック社製) を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間、次に、電気抵抗 20 M $\Omega$ m の蒸留水で超音波洗浄を 5 分間、さらに、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行った後、ITO 基板を取り出し乾燥を行った。その後、直ぐにサムコインターナショナル研究所製 UV オゾン装置にて、UV オゾン洗浄を 30 分間行った。

#### 【0074】

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、真空引きを行い  $1 \times 10^{-5}$  Pa に到達させた。

まず、透明電極ラインが形成されている側の面上に、透明電極を覆うようにして、蒸着速度 0.1 nm/sec で、膜厚 60 nm の N, N'-ビス (N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル) -N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル (以下、TPD232) 膜を成膜した。この TPD232 膜は、正孔注入層として機能する。

## 【化 20】

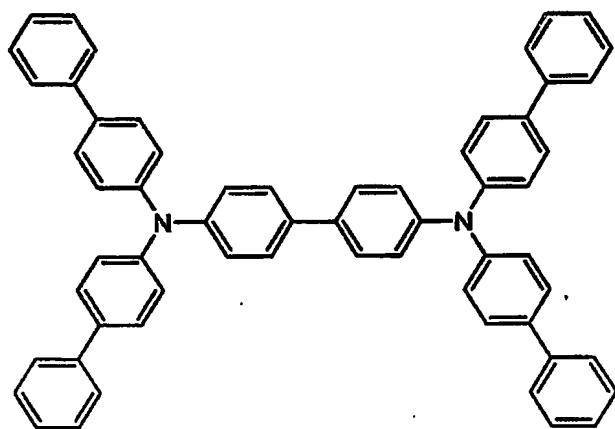


TPD232

## 【0075】

TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に、蒸着速度 $0.1\text{ nm/sec}$ で、膜厚 $20\text{ nm}$ のN, N, N', N' -テトラ(4-ビフェニル)ージアミノビフェニレン(以下、TBDB)層を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

## 【化 21】



TBDB

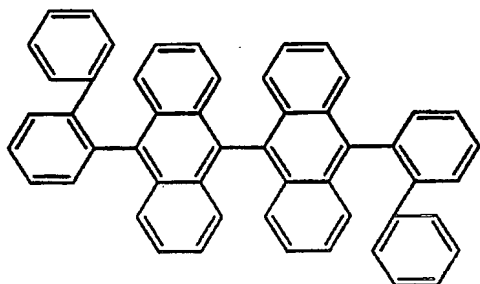
## 【0076】

さらに、このTBDB層上に、蒸着速度 $0.2\text{ nm/sec}$ で、膜厚 $40\text{ nm}$ のホスト(以下、H1)を蒸着し成膜した。このとき、同時に発光分子として、蒸着速度 $0.01\text{ nm/sec}$ で、ドーパント(以下、D1)の蒸着を行った。

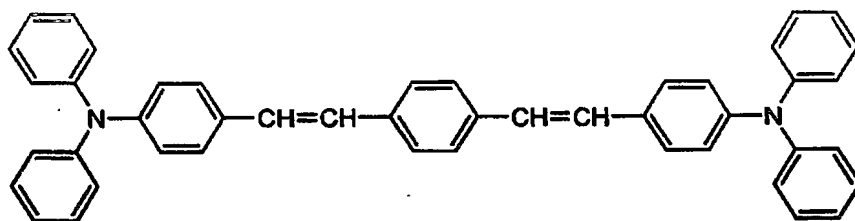


この膜は発光層として機能する。

【化 2 2】



H1

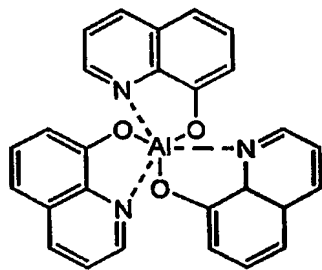


D1

【0077】

この膜上に、電子注入層として、AlqとLiを、それぞれ蒸着速度0.1 nm/sec、0.01 nm/secにて、膜厚20 nmに成膜した。その上に、中間電極層として、Cs及びMoO<sub>x</sub> (x=2~3)を、それぞれ蒸着速度0.01 nm/sec、0.1 nm/secで共蒸着し、膜厚1 nmに成膜した。

【化 2 3】



Alq

【0078】

次に、上記と同様に、TPD232、TBDB、H1及びD1、Alq及びLi、Cs及びMoO<sub>x</sub>、TPD232、TBDB、H1及びD1、Alq及びLi

i の順に成膜した。

さらに、金属 Al を蒸着速度  $0.8 \text{ nm/sec}$  にて蒸着させ、金属陰極を形成し、有機 EL 発光素子を作製した。この素子は、発光層を合計 3 層含む素子となった。

#### 【0079】

次に、この有機 EL 素子の初期性能を測定した。その結果、電流密度  $1 \text{ mA/cm}^2$  で、駆動電圧  $15.0 \text{ V}$ 、 $30 \text{ cd/A}$ 、 $\text{CIE } x, y = (0.14, 0.25)$  であった。

寿命測定は、室温下で行い、定電流直流駆動で、最初に初期輝度が  $3000 \text{ nit}$  のときの電流値に合わせ、連続通電を行って評価した。半減寿命は、初期輝度が半分になった時の経過時間である。また、半減時の電圧上昇は、駆動を開始した時の電圧と半減時の電圧の差である。

#### 【0080】

##### 実施例 2

中間電極層として、Cs と TCNQ を、それぞれ蒸着速度  $0.01 \text{ nm/sec}$ 、 $0.1 \text{ nm/sec}$  で共蒸着し、膜厚  $1 \text{ nm}$  に成膜した以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、性能を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0081】

##### 比較例 1

中間電極層として、ITO をスパッタで蒸着速度  $0.4 \text{ nm/s}$  にて、膜厚  $10 \text{ nm}$  に成膜した以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、性能を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0082】

##### 比較例 2

TPD232、TBDB、H1 及び D1、Alq 及び Li の次に Al を成膜し、積層回数を 1 回とした以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、性能を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0083】

##### 実施例 3

実施例1において、中間電極層として、Cs及び $\text{MoO}_x$ の代わりに、Li、Zn及びSeを、それぞれ蒸着速度 $0.01\text{ nm/sec}$ で共蒸着し、膜厚 $1\text{ nm}$ に成膜した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0084】

##### 実施例4

実施例1において、電子注入層として、Alqのみを膜厚 $20\text{ nm}$ に成膜し、中間電極層として、Cs及び $\text{MoO}_x$ の代わりに、CsTeを、蒸着速度 $0.1\text{ nm/sec}$ で、膜厚 $1\text{ nm}$ に成膜し、その上に $\text{MoO}_x$  ( $x=2\sim3$ )を蒸着速度 $0.1\text{ nm/sec}$ で、膜厚 $5\text{ nm}$ に成膜した積層膜を用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0085】

##### 比較例3

実施例1において、中間電極層として、Cs及び $\text{MoO}_x$ の代わりに、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を、蒸着速度 $0.01\text{ nm/sec}$ で、膜厚 $1\text{ nm}$ に成膜した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

本比較例では、寿命測定の結果、実施例1に比べ、半減時の電圧寿命が大きかった。

#### 【0086】

##### 実施例5

比較例2と同様にして有機EL素子を作製した。ただし、基板は、AgとITOを積層したもので、Agの膜厚は $20\text{ nm}$ であり、ITOの上にTPD232、TBDP、H1及びD1の順に、比較例2と同様に成膜するが、その上に、電子輸送層として、Alqを膜厚 $20\text{ nm}$ に成膜し、その上に、陰極として、Cs及び $\text{MoO}_3$ を蒸着速度 $0.01\text{ nm/sec}$ 、 $0.02\text{ nm/sec}$ にて、膜厚をそれぞれ $0.3\text{ nm}$ 、 $0.7\text{ nm}$ で共蒸着した。その上に、 $\text{MoO}_3$ を蒸着速度 $0.02\text{ nm/sec}$ で膜厚 $100\text{ nm}$ で蒸着した。

得られた素子の初期性能は、電圧 $4.5\text{ V}$ で、電流密度 $1\text{ mA/cm}^2$ 、輝度 $110\text{ nit}$ 、色度(0.16, 0.26)、電流効率 $11\text{ cd/A}$ であった。

その時の輝度半減寿命は、初期輝度3,000nitで2,500hrであった。

#### 【0087】

##### 比較例4

陰極として、MgとAgを、蒸着速度1.5nm/sec、0.1nm/secで、膜厚1.5nm、0.1nmで共蒸着し、その上にITOを蒸着速度0.4nm/secで、膜厚100nmに成膜した以外は、実施例5と同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子の初期性能は、電圧6.0Vで、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、輝度80nit、色度(0.16, 0.26)、電流効率8cd/Aであった。その時の輝度半減寿命は、初期輝度3,000nitで1,200hrであった。

#### 【0088】

##### 実施例6

比較例2と同様にして有機EL素子を作製した。ただし、ITOとTPD232の間に、バイポーラ性電荷注入層として、Cs及びMoO<sub>3</sub>を、蒸着速度0.01nm/sec、0.09nm/secにて、膜厚をそれぞれ0.1nm、0.9nmに共蒸着し、AlqとLiを共蒸着した層の代わりに、Alqの単層膜を20nm成膜し、前記AlqとAlの間に、Cs及びMoO<sub>3</sub>を、蒸着速度0.01nm/sec、0.09nm/secにて、膜厚をそれぞれ0.1nm、0.9nmに共蒸着した。

得られた素子の初期性能は、電圧4.5Vで、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、輝度110nit、色度(0.16, 0.26)、電流効率11cd/Aであった。その時の輝度半減寿命は、初期輝度3,000nitで2,500hrであった。

#### 【0089】

【表1】

	1 mA/cm <sup>2</sup> での駆動			初期輝度3,000nit での寿命測定		逆バイアス -5Vでの リーク電流 (A/cm <sup>2</sup> )	中間電極層	中間電極層の 抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
	電圧 (V)	L/J (cd/A)	CIE x, y	半減寿命 (h)	半減時の 電圧上昇 (V)			
実施例1	15.0	30	0.14, 0.25	10000	2.5	$1 \times 10^{-9}$	CsHoO <sub>x</sub>	0.1
実施例2	15.5	28	0.14, 0.24	9000	2.5	$1 \times 10^{-9}$	CsTCNQ	5.0
比較例1	15.0	29	0.14, 0.26	3000	5.0	$2 \times 10^{-7}$	ITO	$3 \times 10^{-4}$
比較例2	5.0	10	0.16, 0.26	2000	1.0	$5 \times 10^{-9}$	なし	—
比較例3	16.0	28	0.16, 0.26	7000	8.0	$5 \times 10^{-9}$	VO <sub>x</sub>	$10^5$
実施例3	15.0	30	0.14, 0.25	9000	2.5	$2 \times 10^{-9}$	LiZnSe	1
実施例4	13.0	30	0.14, 0.25	9000	2.5	$1 \times 10^{-9}$	MoO <sub>x</sub>	0.2
実施例5	4.5	11	0.16, 0.26	2500	0.8	$3 \times 10^{-9}$	なし	—
比較例4	6.0	8.0	0.16, 0.26	1200	2.0	$1 \times 10^{-6}$	なし	—
実施例6	4.5	11	0.16, 0.26	2500	0.9	$3 \times 10^{-9}$	なし	—

【0090】

## 【発明の効果】

本発明によれば、高効率で長寿命の有機EL素子及びそれを用いた表示装置を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

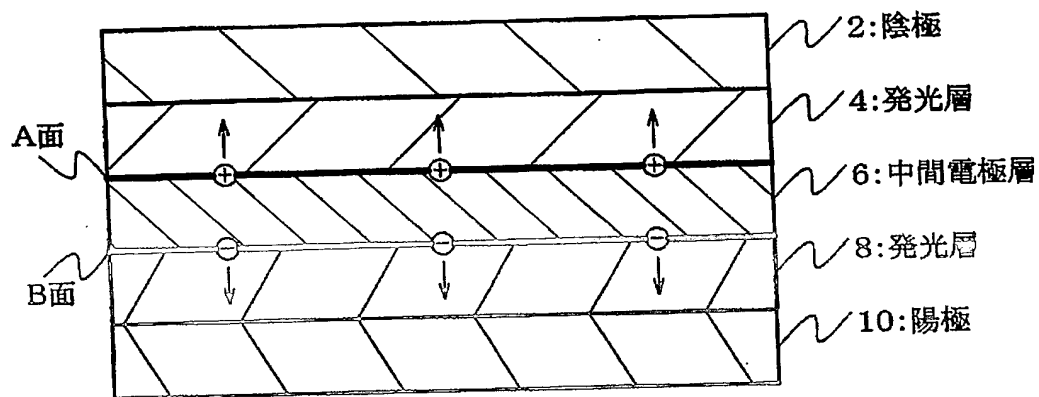
中間電極層の機能を示す図である。

## 【符号の説明】

- 2 陰極
- 4、8 発光層
- 6 中間電極層
- 10 陽極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【課題】 高効率で長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置を提供する。

【解決手段】 陽極 10 と陰極 2 との間に少なくとも 2 層以上の発光層 4、8 を有し、前記発光層 4、8 の間には中間電極層 6 が介在し、前記中間電極層 6 は、単一層、又は複数の層からなる積層体であり、この中間電極層 6 の少なくとも一層が、 $0.001 \sim 10,000 \Omega \cdot \text{cm}$  の抵抗率を示す半導体性材料からなる、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 1 9 0 6 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 8 日

新規登録

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

出光興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**